

aa)

**NOVEL CRYSTAL FORM OF PHTHALOCYANIN, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING THE SAME, PROCESS CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUS****Publication number:** JP2002235014**Publication date:** 2002-08-23**Inventor:** AZUMA TAKASHI; TANAKA MASATO; HIRANO  
HIDETOSHI; FUJII JUNJI; HAMA KAZUE**Applicant:** CANON KK**Classification:****- international:** C07D487/22; C09B47/08; C09B67/04; C09B67/12;  
C09B67/16; C09B67/50; G03G5/06; C07D487/00;  
C09B47/04; C09B67/00; G03G5/06; (IPC1-7):  
C09B67/50; C07D487/22; C09B47/08; C09B67/04;  
C09B67/12; C09B67/16; G03G5/06**- european:****Application number:** JP20010032495 20010208**Priority number(s):** JP20010032495 20010208**Report a data error here****Abstract of JP2002235014**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a novel crystalline form of hydroxy gallium phthalocyanin with reduced unevenness in electrophotographic sensitivity by subjecting the conventional hydroxy gallium phthalocyanin having high unevenness in the photosensitivity caused by the difference in reaction conditions and a following treatment after the reaction, and to obtain a photoelectric photoreceptor having an extremely high photosensitivity to high wave length light beams, a process cartridge and an electrophotographic apparatus. **SOLUTION:** The hydroxy gallium phthalocyanin does not have a peak at 26.2 deg. Bragg angle ( $2\theta \pm 0.2$  deg.) but has peaks at the angles of 7.4 deg., 9.8 deg., 12.4 deg., 12.9 deg., 16.2 deg., 18.4 deg., 23.9 deg., 25.0 deg., 25.9 deg. and 28.1 deg. in the CuK $\alpha$  - characteristic X-ray diffraction and the half width value of 0.1 deg.  $\leq W \leq 0.4$  deg.. This invention further relates to a method the producing the hydroxy gallium phthalocyanin, the electrophotographic photoreceptor using the same, the process cartridge and the electrophotographic apparatus.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-235014

(P2002-235014A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002. 8. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 B 67/50		C 0 9 B 67/50	Z 2 H 0 6 8
C 0 7 D 487/22		C 0 7 D 487/22	4 C 0 5 0
C 0 9 B 47/08		C 0 9 B 47/08	
67/04		67/04	
67/12		67/12	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-32495(P2001-32495)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成13年2月8日 (2001. 2. 8)	(72) 発明者	東 隆司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	田中 正人 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	100065385 弁理士 山下 稔平
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 フタロシアニンの新規な結晶型、該化合物結晶型の製造方法、該化合物を用いた電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 反応条件や反応後処理の違いから、感度的にバラツキの多いヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を比較的簡単な処理により感度のバラツキの少ない新規結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン、その製造方法を提供し、また長波長の光線に対して極めて高い光感度を有する電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供すること。

【解決手段】 Cu K $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $26.2^\circ$  にピークを持たず、且つ  $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$  及び  $28.1^\circ$  にピークを持ち、 $25.9^\circ$  の半値幅  $W$  が  $0.1^\circ \leq W \leq 0.4^\circ$  であるヒドロキシガリウムフタロシアニン、該ヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造方法、該ヒドロキシガリウムフタロシアニンを用いた電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $26.2^\circ$  にピークを持たず、且つ  $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$  及び  $28.1^\circ$  にピークを持ち、 $25.9^\circ$  の半値幅Wが  $0.1^\circ \leq W \leq 0.4^\circ$  であることを特徴とするヒドロキシガリウムフタロシアニン。

【請求項2】 ヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造方法において、CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$ 、 $26.2^\circ$  及び  $28.1^\circ$  にピークを持つヒドロキシガリウムフタロシアニンをアミド系溶剤又は水-アミド系混合溶剤で溶媒処理して、CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $26.2^\circ$  にピークを持たず、且つ  $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$  及び  $28.1^\circ$  にピークを持ち、 $25.9^\circ$  の半値幅Wが  $0.1^\circ \leq W \leq 0.4^\circ$  であるヒドロキシガリウムフタロシアニンを得る工程を有することを特徴とするヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造方法。

【請求項3】 支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層に請求項1に記載のヒドロキシガリウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項4】 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層との積層体で、該電荷発生層に前記ヒドロキシガリウムフタロシアニンを含有する請求項3に記載の電子写真感光体。

【請求項5】 請求項3又は4に記載の電子写真感光体を、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、静電潜像の形成された電子写真感光体をトナーで現像する現像手段、及び転写工程後の電子写真感光体上に残余するトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも1つの手段と共に一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項6】 請求項3又は4に記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した電子写真感光体に対し露光を行い静電潜像を形成する露光手段、静電潜像の形成された電子写真感光体上にトナーで現像する現像手段、及び電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ヒドロキシガリウムフタロシアニン新規結晶型、該ヒドロキシガリウムフ

タロシアニンの製造方法、該ヒドロキシガリウムフタロシアニンを有する電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フタロシアニンは、染料や顔料等の着色用途の他、電子写真感光体、太陽電池、センサー、消臭・抗菌、触媒、癌の光化学治療、光記録材料又は光化学材料等としての検討、応用化が数多くなされている。特に近年、電子写真技術を用いた端末用プリンター、特に光源としてレーザー光を用いるレーザービームプリンターの需要の高まりから、電子写真感光体材料にフタロシアニンを有することが多くなってきている。これはレーザービームプリンターの光源としては、コストや装置の大きさ等の点から  $790 \sim 820 \text{ nm}$  の波長半導体レーザーが用いられることから、この長波長のレーザー光に十分な感度を有し、比較的安価で構造的に強く、更に光学的安定な材料を電子写真感光体材料としてフタロシアニンが選ばれたためである。

【0003】 また、フタロシアニンの電子写真感光体としての具体的な検討例としては、新規フタロシアニン材料の合成、あるいは結晶系制御を行うことで、吸収波長領域、結晶の電子状態を制御する等の検討が行われている。

【0004】 その結果、最適な電子写真感光体材料例として、アルミニウムクロロフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシバナジウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン及びオキシチタニウムフタロシアニン等の金属フタロシアニンあるいは無金属フタロシアニン等についての研究が挙げられる。

【0005】 また更に、結晶形の例としては、無金属フタロシアニンでの  $\alpha$  型、 $\beta$  型、 $\gamma$  型、 $\delta$  型、 $\varepsilon$  型、 $\chi$  型及び  $\tau$  型等があり、銅フタロシアニンでは  $\alpha$  型、 $\beta$  型、 $\gamma$  型、 $\varepsilon$  型及び  $\chi$  型等が一般に挙げられる。

【0006】 本発明者らは、フタロシアニンを有した最適な電子写真感光体材料を鋭意検討した結果、これら数多くの材料の中から、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、特にCuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$ 、 $26.2^\circ$  及び  $28.1^\circ$  にピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンが、十分な感度を始め優れた電子写真特性を持つことに着目し、上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を用いて電子写真感光体を作製した。しかしながら、このヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、反応条件、あるいは反応後の処理条件の微妙な差異が、出来上がった電子写真感光体の感度がバラツキ、十分満足できる電子写

真感光体は得られなかった。

【0007】CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$ 、 $26.2^\circ$  及び  $28.1^\circ$  にピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンに関しては、特開平5-263007号公報や特開平6-93203号公報等に数種類の結晶形が開示されている。本願発明者は、上記ヒドロキシガリウムフタロシアニンに関して鋭意検討を行った結果、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの反応条件、あるいは反応後処理の微妙な違いによってCuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) が  $25.9^\circ$  のピークの半値幅、 $26.2^\circ$  の回折線の有無が異なり、またこの差異が感度のバラツキと関係していることを見出した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、反応条件や反応後処理の違いから、感度的にバラツキの多い上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を比較的簡単な処理により感度のバラツキの少ない新規結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン、該ヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造方法を提供することにある。

【0009】本発明の別の目的は、長波長の光線に対して極めて高い光感度を有する電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $26.2^\circ$  にピークを持たず、且つ  $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$  及び  $28.1^\circ$  にピークを持ち、 $25.9^\circ$  の半値幅Wが  $0.1^\circ \leq W \leq 0.4^\circ$  であることを特徴とするヒドロキシガリウムフタロシアニンが提供される。

【0011】また、本発明に従って、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造方法において、CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$ 、 $26.2^\circ$  及び  $28.1^\circ$  にピークを持つヒドロキシガリウムフタロシアニンをアミド系溶剤又は水-アミド系混合溶剤で溶媒処理して、CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $26.2^\circ$  にピークを持たず、且つ  $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$  及び  $28.1^\circ$  にピークを持ち、 $25.9^\circ$  の半値幅Wが  $0.1^\circ \leq W \leq 0.4^\circ$  であるヒドロキシガリウムフタロシアニンを得る工程を有することを特徴とするヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造方

法が提供される。

【0012】更に、本発明に従って、支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層に上記ヒドロキシガリウムフタロシアニンを含むことを特徴とする電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

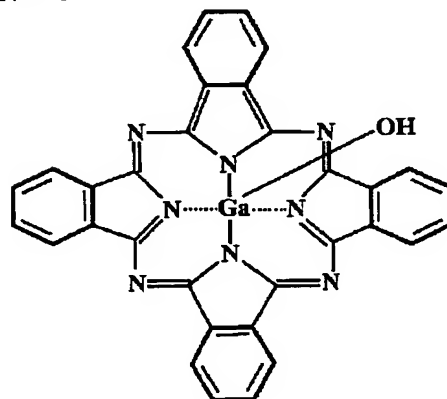
【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0014】本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニンは、図1に示すようにCuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $26.2^\circ$  にピークを持たず、且つ  $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$  及び  $28.1^\circ$  にピークを有し、 $25.9^\circ$  の半値幅Wが  $0.1^\circ \leq W \leq 0.4^\circ$  であることを特徴とするもので、以下の構造を有するものである。

【0015】

【化1】



【0016】このヒドロキシガリウムフタロシアニンを電子写真感光体の電荷発生材料として使用することによって、長波長の光に対して高い感度の電子写真感光体を得られる。本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型のX線回折の測定はCuK $\alpha$ 線を用い、次の条件で行ったものである。

【0017】使用測定機：マック・サイエンス社製、全自動X線回折装置MXP18

X線管球：Cu

管電圧：50KV

管電流：300mA

スキャン方法： $2\theta/\theta$ スキャン

スキャン速度：2deg./min

サンプリング間隔：0.020deg.

スタート角度 ( $2\theta$ )：5deg.

ストップ角度 ( $2\theta$ )：40deg.

ダイバージェンススリット：0.5deg.

スキャタリングスリット：0.5 deg.

レシービングスリット：0.3 deg.

湾曲モノクロメーター使用

【0018】ここで、半値幅について説明する。図2に示すように、X線回折ピークプロファイルのバックグラウンドAを引き、このバックグラウンドAと平行でピークの頂点Xと接している接線Bを引く。そして頂点Xから垂線Cを引き、垂線CとバックグラウンドAとの接点Yと頂点Xとの垂線C上の中点Zを通り且つバックグラウンドAと平行である中線Dを引く。中線DとX線回折プロファイルとの接点の幅Wを半値幅と定義する。また、ピークにショルダーが観測される場合の半値幅Wは、図3に示した様に測定するものと定義する。

【0019】一般に、X線の回折線の幅は分子構造の揺らぎ、また半値幅がある程度より大きい場合、特に図3の様にショルダーピークを持つ場合は2つ以上の回折線が存在することを意味する。すなわち、下記数式(1)

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \dots (1)$$

(式中、 $\lambda$ は使用したX線の波長、 $d$ は格子面間隔、 $\theta$ はブラッグ角を示す)で表されるブラッグ角 $\theta$ は、格子面間隔に揺らぎがないものであれば、幅のない1本線となる。しかしながら、室温では結晶格子の秩序に熱的な揺らぎが存在し、このことからある程度回折線に幅が存在する。例えば、結晶格子が $5 \times 10^{-3} \text{ nm}$ 熱的に揺らいだとするならば、 $25.9^\circ$ のピークは前後に約 $0.2^\circ$ 程度の幅を持つこととなる。従って、回折線の半値幅Wは、この2つの要素を踏まえたものでなければならず、このため本発明では半値幅Wの設定を $0.1^\circ \leq W \leq 0.4^\circ$ とした。

【0020】本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、光導電体としての機能に優れ、電子写真感光体以外にも、太陽電池、センサー及びスイッチング素子等に適用することができる。

【0021】本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニンは、以下の方法により製造される。

【0022】クロロガリウムフタロシアニン等のハロゲン化ガリウムフタロシアニンをアシッドベースティング法により処理してベースト状の含水ヒドロキシガリウムフタロシアニンを得る。次に、この含水ヒドロキシガリウムフタロシアニンを乾燥して低結晶性のヒドロキシガリウムフタロシアニンとする。得られた低結晶のヒドロキシガリウムフタロシアニンを、アセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオアミド又はホルムアミド等のアミド系溶剤を分散剤として用いてミリング処理を行うことにより本発明の結晶形前駆体であり、Cu K $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.4^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $25.9^\circ$ 、2

$6.2^\circ$ 及び $28.1^\circ$ にピークを持つヒドロキシガリウムフタロシアニンが得られる。更に、この前駆体を、アセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオアミド又はホルムアミド等の加熱アミド系溶剤、あるいは熱水-熱アミド系混合溶媒で数回室温、あるいは加熱溶媒処理を行うことで本発明に示される結晶系のヒドロキシガリウムフタロシアニンの合成は、特開平6-93203号公報に記載されている様に色々な方法がある。

【0023】ここで行うミリング処理とは、例えば、ガラスビーズ、スチールビーズ又はアルミナボール等の分散メディアと共に、サンドミル又はボールミル等のミリング装置を用いて行う処理である。ミリング処理時間は、使用するミリング装置により異なるため、一概には言えないが4~24時間程度が好ましい。あまり長すぎても本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニンはできない。一番好ましい方法は、1~3時間おきにサンプルをとりブラッグ角を確認することである。ミリング処理で用いる分散剤の量は、質量基準で低結晶ヒドロキシガリウムフタロシアニンの10~50倍が好ましい。

【0024】また、ここに示した溶媒処理とはヒドロキシガリウムフタロシアニンを室温あるいは加熱状態で1時間以上攪拌、あるいはソックスレー抽出器を用いて加熱溶媒で30分間以上の洗浄を行うことを意味する。

【0025】次に、本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を電子写真感光体における電荷発生材料として適用する場合を説明する。

【0026】本発明に係る電子写真感光体の構造例を図10に示す。本発明における電子写真感光体の層構成は、支持体上に電荷発生材料と電荷輸送材料を同時に含有する単一層からなる感光層を有する層構成と、支持体上に電荷発生材料を含有する電荷発生層と電荷輸送材料を含有する電荷輸送層を積層する感光層を有する層構成がある。なお、電荷発生層と電荷輸送層の積層関係は逆であってもよいが、電子写真特性的には電荷発生層、電荷輸送層の順に積層する方が好ましい。

【0027】支持体としては、導電性を有するものであればよく、アルミニウムやステンレス等の金属あるいは導電層を設けた金属、プラスチック及び紙等が挙げられ、形状としては円筒状やフィルム状等が挙げられる。

【0028】支持体と感光層の間には、バリアー機能と接着機能を持つ下引き層を設けることもできる。下引き層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキッド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリアミド、にかわ及びゼラチン等が挙げられる。これらは、過当な溶剤に溶解して支持体上に塗布される。その膜厚は $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0029】単一層からなる感光層を形成する場合、本

発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の電荷発生材料と電荷輸送材料を過当なバインダー樹脂溶液中に混合して、この混合液を支持体上に塗布乾燥して形成される。

【0030】積層構造からなる感光層を形成する場合、電荷発生層は、本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を過当なバインダー樹脂溶液と共に分散し、この分散液を塗布乾燥して形成する方法が挙げられるが、蒸着することによって層形成することもできる。

【0031】電荷輸送層は、主として電荷輸送材料とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた塗工液を塗布乾燥して形成する。電荷輸送材料としては、各種のトリアールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物及びトリアリルメタン系化合物等が挙げられる。

【0032】各層に用いるバインダー樹脂としては、例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルブチラル、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリサルホン、ポリアリレート、塩化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体及びポリビニルベンザール等の樹脂が挙げられる。

【0033】感光層の塗布方法としては、ディッピング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法又はビームコーティング法等の塗布方法を用いることができる。

【0034】感光層が単一層の場合、膜厚は5～40  $\mu\text{m}$  が好ましく、特に10～30  $\mu\text{m}$  が好ましい。積層構造の場合、電荷発生層の膜厚は0.01～10  $\mu\text{m}$  が好ましく、特に0.05～5  $\mu\text{m}$  が好ましく、電荷輸送層の膜厚は5～40  $\mu\text{m}$  が好ましく、特に10～30  $\mu\text{m}$  が好ましい。

【0035】電荷発生材料の含有量は、電荷発生層に対して20～80質量%、更には30～70質量%が好ましい。電荷輸送材料の含有量は、電荷輸送層に対して20～80質量%、更には30～70質量%が好ましい。

【0036】感光層が単一層の場合、電荷発生材料の含有量は、感光層に対して3～30質量%が好ましい。電荷輸送層の含有量は、感光層に対して30～70質量%が好ましい。

【0037】本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いる場合、その目的に応じて他の電荷発生材料と混合して用いることもできる。この場合、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの割合は、全電荷発生材料に対して50質量%以上が好ましい。

【0038】感光層上には、必要に応じて保護層を設けてもよい。保護層は、ポリビニルブチラル、ポリエ

テル、ポリカーボネート（ポリカーボネートZや変性ポリカーボネート等）、ポリアミド、ポリイミド、ポリアリレート、ポリウレタン、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリル酸コポリマー又はスチレン-アクリロニトリルコポリマー等の樹脂を適当な有機溶剤によって溶解し、感光層の上に塗布、乾燥して形成できる。保護層の膜厚は0.05～20  $\mu\text{m}$  が好ましい。また、保護層中に導電性粒子や紫外線吸収剤等を含ませてもよい。導電性粒子としては、例えば酸化錫粒子等の金属酸化物が好ましい。

【0039】図11に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成を示す。

【0040】図11において、11はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸12を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。電子写真感光体11は、回転過程において、一次帯電手段13によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強調変調された露光光14を受ける。こうして電子写真感光体11の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【0041】形成された静電潜像は、次いで現像手段15によりトナー現像され、不図示の給紙部から電子写真感光体11と転写手段16との間に電子写真感光体11の回転と同期して取り出されて給送された転写材17に、電子写真感光体11の表面に形成担持されているトナー画像が転写手段16により順次転写されていく。

【0042】トナー画像の転写を受けた転写材17は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段18へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【0043】像転写後の電子写真感光体11の表面は、クリーニング手段19によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光光20により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段13が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0044】本発明においては、上述の電子写真感光体11、一次帯電手段13、現像手段15及びクリーニング手段19等の構成要素のうち、複数のものを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段13、現像手段15及びクリーニング手段19の少なくとも1つを電子写真感光体11と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段22を用いて装置本

体に着脱自在なプロセスカートリッジ 21 とすることが出来る。

【0045】また、露光光 14 は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LED アレイの駆動又は液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0046】本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRT プリンター、LED プリンター、FAX、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも幅広く適用し得るものである。

【0047】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0048】以下に示す「%」及び「部」は、それぞれ「質量%」及び「質量部」を意味する。

【0049】（実施例 1）o-フタロニトリル 7.3 g、三塩化ガリウム 25 g、 $\alpha$ -クロロナフタレン 400 ml を窒素雰囲気下 200℃で 6 時間反応させた後、130℃で生成物をろ過した。得られた生成物を N、N-ジメチルホルムアミドを用いて 130℃で 1 時間分散した、ろ過し、メタノールで洗浄後に乾燥し、クロロガリウムフタロシアニンを 45 g 得た。

【0050】次いで、得られたクロロガリウムフタロシアニンを 15 g を 10℃の濃硫酸 450 g に溶解させ、氷水 2300 g 中に攪拌下に滴下して再析出させて、ろ過した。2%アンモニア水で分散洗浄後、イオン交換水で十分洗浄、乾燥して低結晶性のヒドロキシガリウムフタロシアニンを 13 g 得た。次に、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニンを 7 g、N、N-ジメチルホルムアミド 210 g を 1 mm φ のガラスビーズ 300 g と共にサンドミルでミリング処理を室温（22℃）下で 5 時間行った。この分散液より固形分を取り出し、メタノールで十分に洗浄、乾燥し 5.6 g を得た。

【0051】更に、このヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を N、N-ジメチルホルムアミド 500 ml 中\*

\*で 1 時間加熱還流を行った後、40℃で 24 時間真空乾燥することで本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 5.4 g 得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図を図 1 に示す。

【0052】（実施例 2）実施例 1 における N、N-ジメチルホルムアミド加熱還流処理を 500 ml N、N-ジメチルホルムアミド：イオン交換水（1：1）で 100℃にて 1 時間攪拌処理にした以外は、実施例 1 と同様にして処理し、粉末 X 線回折図が図 4 に示す結晶形を得た。なお、用いたイオン交換水は電導度が 0.1  $\mu$ S/cm、また pH が 7.0 のものを使用した。

【0053】（実施例 3）実施例 1 における N、N-ジメチルホルムアミド加熱還流処理を室温で 2 度 500 ml N、N-ジメチルホルムアミド分散処理にした以外は、実施例 1 と同様にして処理し、粉末 X 線回折図が図 5 に示す結晶形を得た。

【0054】（実施例 4）実施例 1 における N、N-ジメチルホルムアミド加熱還流処理をソックスレー抽出器による洗浄に代えた以外は、実施例 1 と同様にして処理し、粉末 X 線回折図が図 6 に示す結晶形を得た。

【0055】（実施例 5）実施例 1 における反応時間を 4 時間にした以外は、実施例 1 と同様にして処理し、粉末 X 線回折図が図 7 に示す結晶形を得た。

【0056】（比較例 1）実施例 5 の N、N-ジメチルホルムアミド加熱還流処理をなくし 40℃で真空乾燥した以外は、実施例 5 と同様にして処理し、粉末 X 線回折図が図 8 に示す結晶形を得た。

【0057】（比較例 2）実施例 1 の N、N-ジメチルホルムアミド加熱還流処理をなくし 40℃で真空乾燥した以外は、実施例 1 と同様にして処理し、粉末 X 線回折図が図 9 に示す結晶形を得た。

【0058】得られた各サンプルの元素分析結果と 2 $\theta$  5.9° ピークの半値幅を表 1 に示した。なお、比較例は、Cu K $\alpha$  特性 X 線回折におけるブラッグ角（2 $\theta$  ± 0.2°）が 26.2° のピークが 25.9° のピークに重なっており、半値幅の測定はできなかった。

【0059】

【表 1】

表 1

	C (%)	H (%)	N (%)	W (°)
計算値	64.14	2.86	18.70	—
実施例 1	63.85	2.72	18.92	0.25
実施例 2	64.30	2.88	19.02	0.25
実施例 3	63.90	2.62	18.55	0.31
実施例 4	63.97	2.92	18.98	0.25
実施例 5	63.77	2.53	18.45	0.25
比較例 1	63.97	2.92	18.30	—
比較例 2	63.88	3.01	18.81	—

【0060】以下、本発明の結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニンを電子写真感光体に適用した例を示

す。

【0061】（実施例 6）10%の酸化アンチモンを含



有する酸化スズで被覆した酸化チタン粉体50部、レゾール型フェノール樹脂25部、メチルセロソルブ20部、メタノール5部及びシリコンオイル（ポリジメチルシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量3000）0.002部を1mmφガラスビーズを用いたサンドミルで2時間分散して導電層用塗工液を調製した。アルミニウムシリンダー（φ30mm×260mm）上に、導電層用塗工液を浸漬塗布し、140℃で30分間乾燥させ、膜厚が20μmの導電層を形成した。

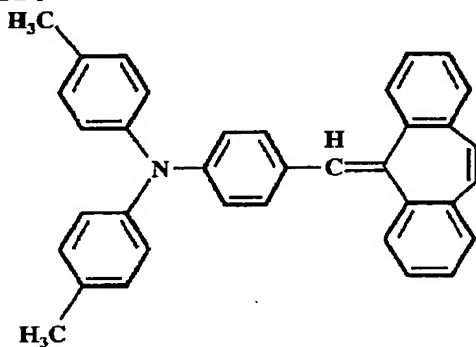
【0062】次に、導電層上に6-66-610-12四元系ポリアミド共重合体5部をメタノール70部／ブタノール25部を混合溶媒に溶解した溶液を浸漬塗布、乾燥して、膜厚1μmの下引き層を形成した。

【0063】次に、実施例1で製造した結晶形の水素キシガリウムフタロシアニン2部とポリビニルブチラール1部をシクロヘキサノン100部に添加し、1mmφガラスビーズを用いたサンドミルで1時間分散し、これに酢酸エチル100部を加えて希釈して電荷発生層用塗工液を調製した。下引き層上に、この電荷発生層用塗工液を浸漬塗布し、100℃で10分間乾燥して、膜厚が0.15μmの電荷発生層を形成した。

【0064】次に、下記構造式の電荷輸送材料10部

【0065】

【化2】



【0066】とビスフェノールZ型ポリカーボネート10部をクロロベンゼン60部に溶解し、電荷輸送層用塗工液を調製した。電荷発生層上に電荷輸送層用塗工液を浸漬塗布し、110℃で1時間乾燥して、膜厚が20μmの電荷輸送層を形成した。こうして電子写真感光体を作製した。

【0067】（実施例7）実施例6において用いた電荷発生材料に代えて、実施例2で製造した結晶形の水素キシガリウムフタロシアニンを電荷発生材料として用い

た以外は、実施例6と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0068】（実施例8）実施例6において用いた電荷発生材料に代えて、実施例3で製造した結晶形の水素キシガリウムフタロシアニンを電荷発生材料として用いた以外は、実施例6と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0069】（実施例9）実施例6において用いた電荷発生材料に代えて、実施例4で製造した結晶形の水素キシガリウムフタロシアニンを電荷発生材料として用いた以外は、実施例6と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0070】（実施例10）実施例6において用いた電荷発生材料に代えて、実施例5で製造した結晶形の水素キシガリウムフタロシアニンを電荷発生材料として用いた以外は、実施例6と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0071】（比較例3）実施例6において用いた電荷発生材料に代えて、比較例1で製造した結晶形の水素キシガリウムフタロシアニンを電荷発生材料として用いた以外は、実施例6と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0072】（比較例4）実施例6において用いた電荷発生材料に代えて、比較例2で製造した結晶形の水素キシガリウムフタロシアニンを電荷発生材料として用いた以外は、実施例6と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0073】実施例6～10及び比較例3、4で作製した電子写真感光体の評価法を以下に説明する。実験にはヒューレットパッカード社製LBP「レーザージェット4000」（プロセススピード94.2mm/sec）を用いて、測定は全て、25℃／相対湿度が50%となる環境で評価を行い、電子写真感光体ドラムは、測定前最低24時間は、測定環境に放置したものを用いた。この状態でAC/DC帯電方式で負帯電を行い暗部電位（Vd）を測定し、この状態に0.3μJ/cm<sup>2</sup>の光量（VL）のレーザ光を照射し2周目以降の明部電位（VL）を測定した。また、帯電後ドラム回転と負帯電を同時に止め、18秒間放置した後の電位（Vdd）と暗部電位（Vd）の比率（%Vdd=Vdd/Vd）、ドラム回転を止めることなく、帯電を止め同時に露光を行いドラム回転3周後の電位（Vr）も同時に測定した。Vd、VL、%Vdd、Vrの結果を表2に示す。

【0074】

【表2】

表2

	Vd	VL	%Vdd	V <sub>r</sub>
実施例 6	600	153	0.87	35
実施例 7	600	152	0.90	35
実施例 8	600	155	0.89	25
実施例 9	600	152	0.89	25
実施例 10	600	155	0.88	30
比較例 3	600	175	0.93	40
比較例 4	600	185	0.89	50

【0075】

【発明の効果】上述してきたように、本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニンは、新規の結晶形を有するもので、このヒドロキシガリウムフタロシアニンを用いた電子写真感光体は、長波長の光線に対してより高い感度を示し、感度のバラツキが少なく、良好な電子写真特性を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のX線回折スペクトルを示す図である。

【図2】ショルダーピークを持たないX線回折線の半値幅の測定例を示す図である。

【図3】ショルダーピークを持つX線回折線の半値幅の測定例を示す図である。

【図4】実施例2のX線回折スペクトルを示す図である。

【図5】実施例3のX線回折スペクトルを示す図である。

【図6】実施例4のX線回折スペクトルを示す図である。

【図7】実施例5のX線回折スペクトルを示す図である。

【図8】比較例1のX線回折スペクトルを示す図である。

【図9】比較例2のX線回折スペクトルを示す図である。

【図10】本発明の電子写真感光体の概略構成を示す図である。

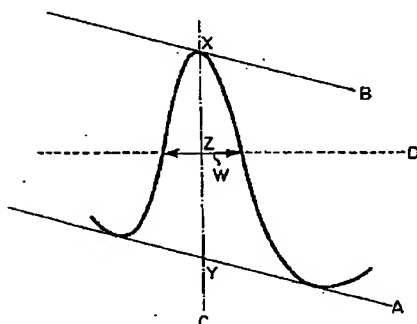
【図11】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカ

\* トリッジを備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

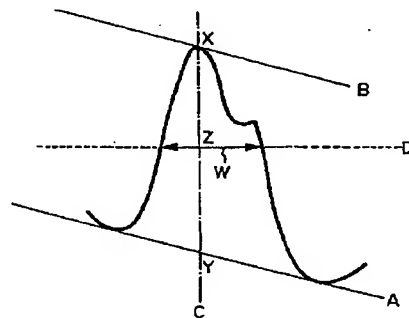
10 【符号の説明】

- A バックグラウンド
- B 接線
- C 垂線
- D 中線
- W 半値幅
- X ピークの頂点
- Y 接点
- Z 中点
- 1 支持体
- 2 導電層
- 3 下引き層
- 4 電荷発生層
- 5 電荷輸送層
- 11 電子写真感光体
- 12 軸
- 13 帯電手段
- 14 露光光
- 15 現像手段
- 16 転写手段
- 17 転写材
- 18 定着手段
- 19 クリーニング手段
- 20 前露光光
- 21 プロセカートリッジ
- 22 案内手段

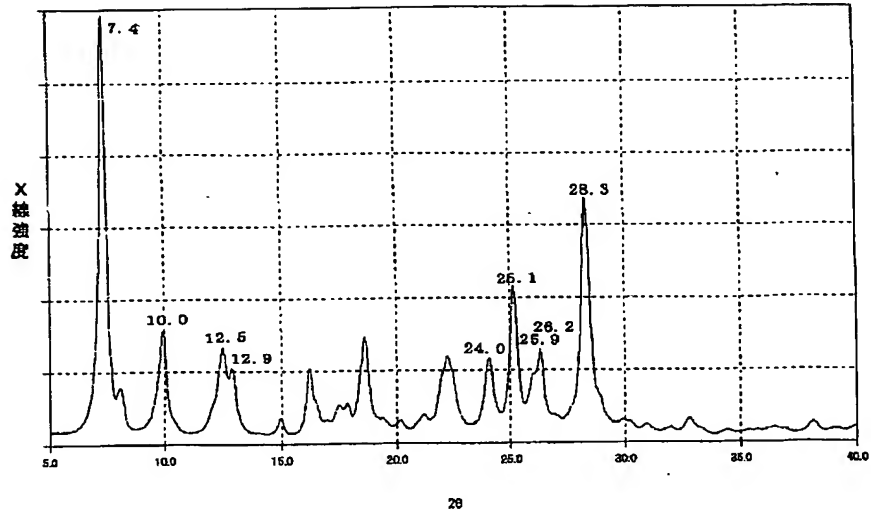
【図2】



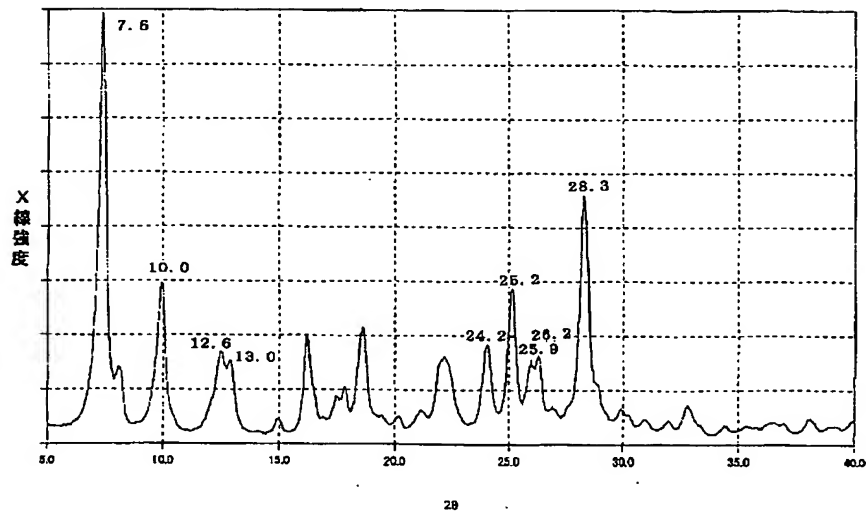
【図3】



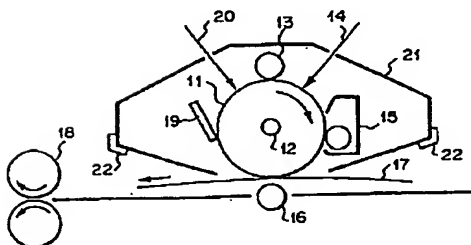
【図1】



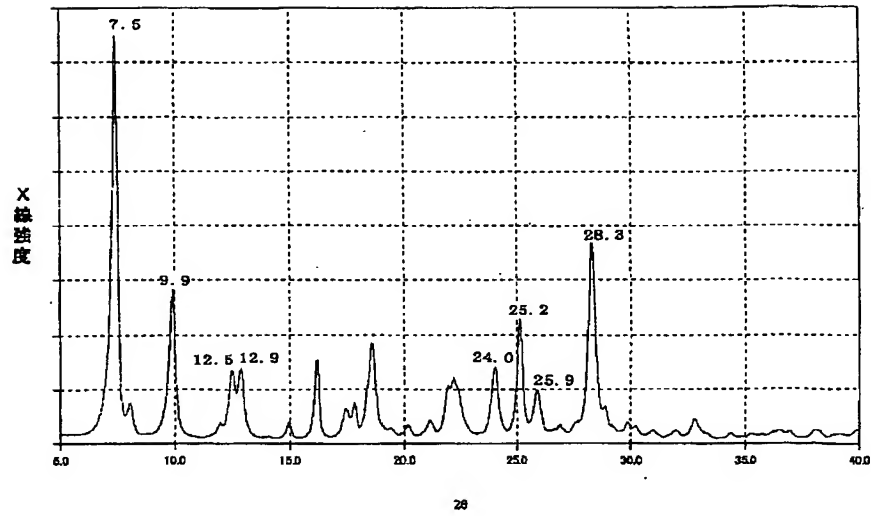
【図4】



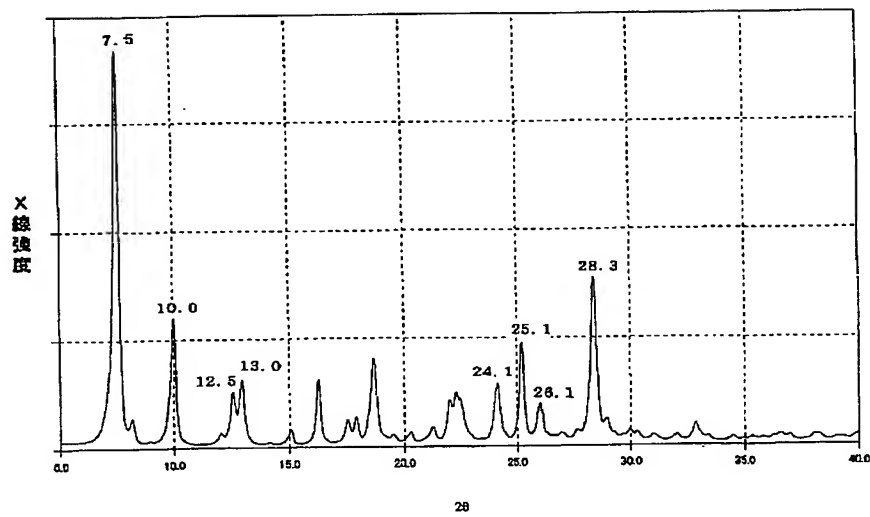
【図11】



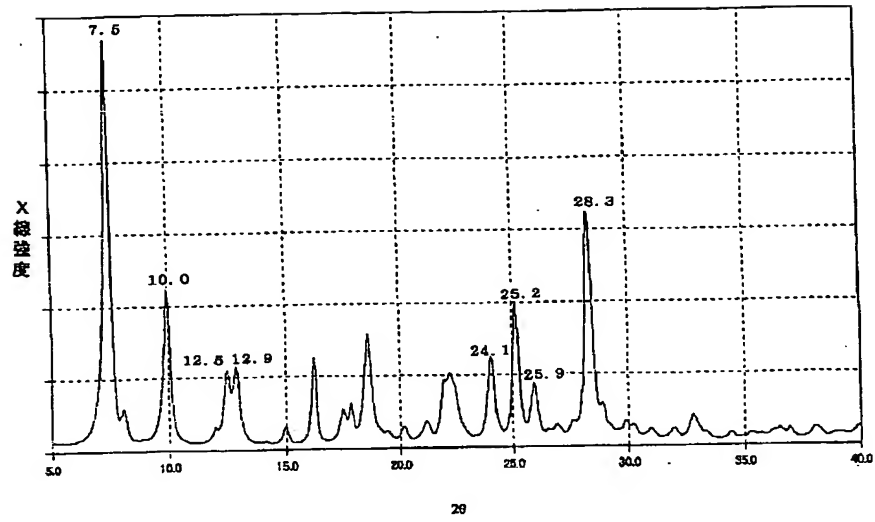
【図5】



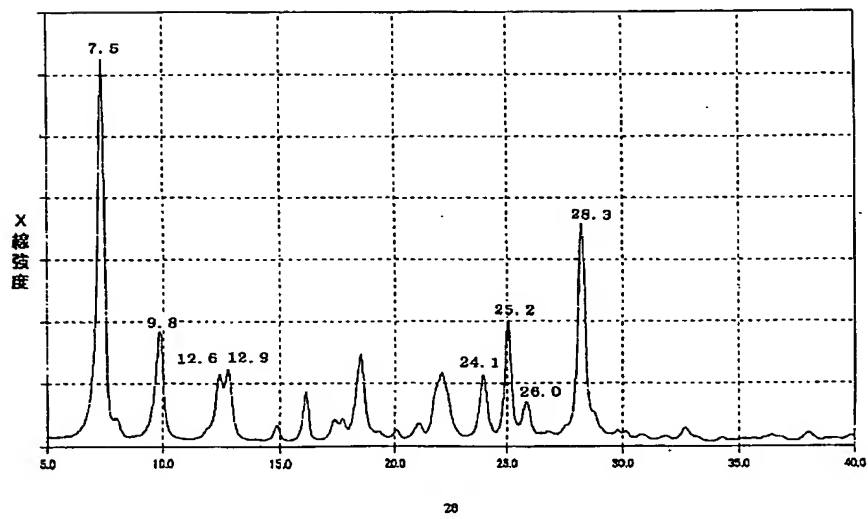
【図6】



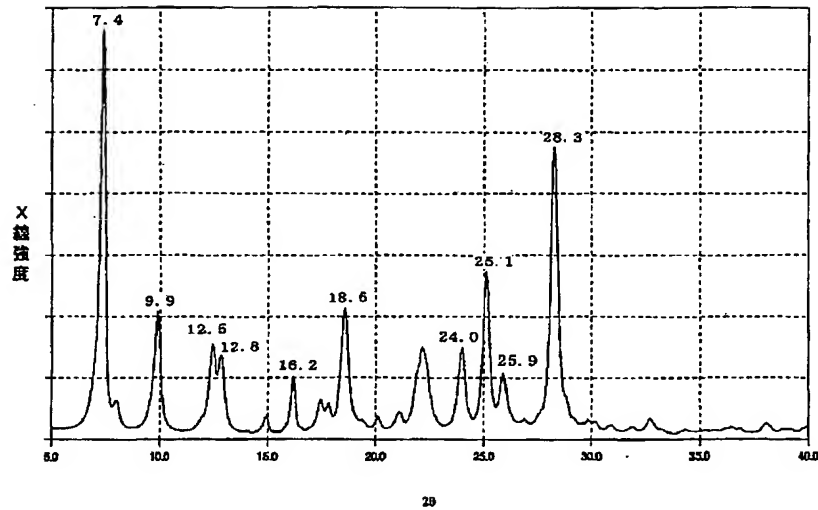
【図7】



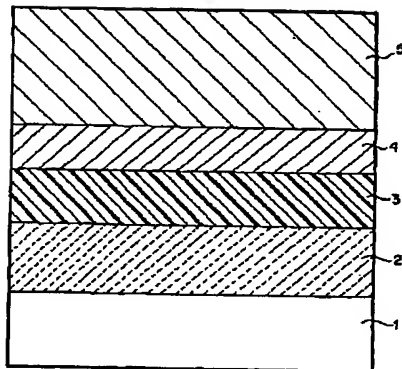
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 9 B 67/16		C 0 9 B 67/16	
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1
(72)発明者 平野 秀敏		(72)発明者 浜 一江	
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内	
(72)発明者 藤井 淳史		F ターム (参考)	
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内		2H068 AA19 AA37 BA39 EA04 FA27	
		4C050 PA14	